DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009851929
WPI Acc No: 1994-131785/199416
XRAM Acc No: C94-060818
XRPX Acc No: N94-103747

**Prodn. of ink-jet recording sheet having image with high quality - has ink receiving layer on support and alumina hydrate in outermost ink receiving layer.**

Patent Assignee: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD (MITY )
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002
Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| JP 6079967 | A | 19940322 | JP 92234587 | A | 19920902 | 199416 | B |
| JP 3204749 | B2 | 20010904 | JP 92234587 | A | 19920902 | 200152 | |

Priority Applications (No Type Date): JP 92234587 A 19920902
Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|---|---|---|---|---|---|
| JP 6079967 | A | | 9 | B41M-005/00 | |
| JP 3204749 | B2 | | 9 | B41M-005/00 | Previous Publ. patent JP 6079967 |

Abstract (Basic): JP 6079967 A

Ink-jet recording sheet has more than one ink receiving layer on the support and contains alumina hydrate in the most exterior ink receiving layer (a). When (a) is wet, the ink-jet recording sheet is pressed on the heated mirror surface and dried. Specular gloss of 60 degs. that the surface of (a) has (A) more than 25% and that of the image-recorded parts (B) more than 20%. Ratio of (B) to (A) is more than 50%. First ink receiving layer is composed of pigment. aq. adhesives and cationic macromolecular dye fixer. Second ink receiving layer contains alumina hydrate.

USE/ADVANTAGE - Ink-jet recording sheet can form image with high quality, i.e., high ink absorbency and glossiness without after treatment to add the gloss. When aq. ink is used, the ink-jet recording sheet can have high colour repeatability and colour density.

Dwg.0/0

Title Terms: PRODUCE; INK; JET; RECORD; SHEET; IMAGE; HIGH; QUALITY; INK; RECEIVE; LAYER; SUPPORT; ALUMINA; HYDRATE; OUTER; INK; RECEIVE; LAYER
Derwent Class: F09; G05; P75
International Patent Class (Main): B41M-005/00
International Patent Class (Additional): B41J-002/01; D21H-027/00
File Segment: CPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): F05-A06B; G02-A05C; G05-F03

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)特　許　公　報（Ｂ２）　(11)特許番号
特許第3204749号
(P3204749)

(45)発行日　平成13年９月４日(2001.9.4)　(24)登録日　平成13年６月29日(2001.6.29)

| (51)Int.Cl.[7] | 識別記号 | Ｆ Ｉ | |
|---|---|---|---|
| Ｂ４１Ｍ　5/00 | | Ｂ４１Ｍ　5/00 | Ｂ |
| Ｂ４１Ｊ　2/01 | | Ｂ４１Ｊ　3/04 | １０１Ｙ |

請求項の数６（全　９　頁）

(21)出願番号　特願平4－234587

(22)出願日　平成４年９月２日(1992.9.2)

(65)公開番号　特開平6－79967

(43)公開日　平成６年３月22日(1994.3.22)

審査請求日　平成11年３月25日(1999.3.25)

(73)特許権者　000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号

(72)発明者　大倉　浩和
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

(72)発明者　出井　晃治
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

審査官　阿久津　弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　インクジェット記録シート及びその製造方法



(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】　支持体上に一層以上の層構成を有するインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、少なくとも最表層のインク受理層中にアルミナ水和物を含有すると共に、該最表層のインク受理層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面に圧接乾燥してなる該インクジェット記録シートからなり、且つ該インク受理層表面及びインク受理後の画像記録部の６０度鏡面光沢度が、それぞれ２５％以上及び２０％以上であることを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項２】　インク受理層表面の６０度鏡面光沢度を分母、インク受理後の画像記録部の６０度鏡面光沢度を分子とした時の比が、５０％以上であることを特徴とする請求項１記載のインクジェット記録シート。

【請求項３】　支持体上に少なくとも一層以上の層構成



を有する第１のインク受理層、最表層である第２のインク受理層を順次積層してなり、該第１のインク受理層成分が、顔料、水性接着剤およびカチオン性高分子染料定着剤を主成分とするものであり、第２のインク受理層成分が、アルミナ水和物を含有することを特徴とする請求項１又は２記載のインクジェット記録シート。

【請求項４】　インクジェット記録シートの製造方法において、支持体上または支持体上に一層以上の第１のインク受理層を設けた上にアルミナ水和物を含有する第２のインク受理層塗液を塗布した塗液層を凝固処理させて湿潤状態にある間に、或は凝固処理せずに加熱された鏡面に圧接乾燥させるか、又は該塗液を塗布、乾燥した後、再湿潤させて湿潤状態にある間に加熱された鏡面に圧接乾燥することを特徴とするインクジェット記録シートの製造方法。

【請求項5】　インクジェット記録シートの製造方法において、支持体上に顔料、水性接着剤およびカチオン性高分子染料定着剤を主成分とする少なくとも一層以上の層構成を有する第1のインク受理層を塗布、乾燥した後、アルミナ水和物を含有する再湿潤液で再湿潤して湿潤状態にある間に加熱された鏡面に圧接乾燥することを特徴とするインクジェット記録シートの製造方法。

【請求項6】　インク受理層表面及びインク受理後の画像記録部の60度鏡面光沢度が、それぞれ25%以上及び20%以上であることを特徴とする請求項4又は5記載のインクジェット記録シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット記録シート及びその製造方法に関するものであり、特に、インク吸収性と光沢度を両立させ高品位画像を形成できるインクジェット記録シート及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行なうものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像及び定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して遜色のない記録を得ることが可能であり、作成部数が少なくて済む用途では写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0003】このインクジェット記録方式で使用される記録シートとしては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコーテッド紙を使うべく、装置やインク組成の面から努力が成されてきた。しかし、装置の高速化、高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、記録シートに対してもより高度な特性が要求されるようになった。即ち、当該記録シートとしては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早くて印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでぼやけないこと等が要求される。

【0004】又、記録後の記録画像が水に濡れた場合に、滲み出して記録紙が汚れたり、消色したりしないことが要望され、更に光やオゾンガス・酸化性ガス等の暴露で変色や退色が進み難い記録用紙が要求される。

【0005】これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案が成されてきた。例えば、特開昭52-53012号公報には、低サイズの原紙に表面加工用の塗料を湿潤させてなるインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49113号公報には、尿素ーホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。また、特開昭55-5830号公報には、支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号公報及び特開昭56-157号公報には、被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を使った例が、更に、特開昭55-11829号公報には、インク吸収速度の異なる2層構造を使った塗抹紙の例が開示されている。



【0006】しかし、一般にインク吸収性のあるインク受理層は、インクを吸収し保持するための空隙を多く有する必要があり、そのため当然空隙の多いインク受理層は空気との界面を多く有し、表面もミクロな凹凸を多く有することになり、光を乱反射し、透過を妨げるため、光沢が出にくく、また不透明になる、更に空隙に浸透したインクに光が到達しにくくなるため画像が白っぽくなり、色再現性及び色濃度が低下する。この様な欠点を解決し、光沢感があり、色再現性や色濃度の高い画像を得るために従来から幾つか提案がなされて来た。例えば、後処理法として、特開昭53-35538号公報及び同53-35539号公報では、印字後に光沢液を噴射する方法が開示され、特開昭53-50744、同59-196285、同59-201891、同59-204591、同59-204592並びに同59-222381号公報等では、熱可塑性樹脂及びその微粒子を含有する記録シートに印字した後、熱、圧力、可塑剤又は有機溶剤を用いて処理を行う方法が開示され、特開昭57-63264号公報では、印字後透明トナーを付着し加圧処理を行う方法が開示され、特開昭56-77154号公報では、印字後空隙を不揮発性無色の物質で充填する方法が開示され、特開昭59-190885号公報では、印字後光硬化型樹脂を含浸硬化させる方法が開示され、特開昭55-150370号公報では、合成パルプを含有する記録紙に印字した後熱処理を行う方法が開示されている。

【0007】しかし、上述した後処理方法は、光沢のある記録画像を得ることは出来るものの後処理用の装置が必要であり、また操作も煩雑なものになってしまうため、実用性に乏しく、更に装置が高価なものになってしまう。従って、この様な光沢を付与するための後処理を必要としない、記録面及び画像記録部に光沢感があり、しかも高いインク吸収性を有するインクジェット記録シートが望まれている。

【0008】この様なインクジェット記録シートとしては、例えば特開昭57-82085号公報及び同57-135190号公報にプラスチックピグメントを含有し、加熱カレンダー処理を行ったものが開示されている。しかし、プラスチックピグメントを用いたインクジェット記録シートでは、インクの吸収性及び光沢を同時に満足させることは

出来るものの、インク吸収性を保持するために、プラスチックピグメント粒子間に空隙を多く有する必要があり、プラスチックピグメントの高い屈折率に起因する色再現性及び色濃度の低下が避けられず鮮明な画像が得られない。

【０００９】特開昭63-264391号公報及び特開平2-113986号公報にキャスト法を用いた提案がなされている。しかし、前者は、カチオン性高分子電解質を含む水溶液で処理した後、加熱した仕上表面に圧着して乾燥されるものであるため、印字した際に表面に存在するカチオン性高分子電解質がインクに再溶解することにより、印字部分の表面形状が粗面化され、印字部分の光沢感が喪失されてしまい、画像の鮮明性が低下してしまう。また、後者はインク受理層に使用されるヒュームドシリカを使用していることから光沢感は得られるものの、インクの吸収性、特に重色印字した際のインクの吸収性が劣り、また乾燥性も悪化する。

【００１０】また、光沢を付与する目的で溶解・膨潤によりインクを吸収する樹脂を塗布した記録紙、フィルム等があるが、この様な樹脂の溶解・膨潤によりインクを吸収させようとするものは、光沢は得られるものの、インクの吸収、乾燥が遅く、インク転写による汚れや滲みの発生のため、ハンドリングの面で劣っているのが実状である。

【００１１】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した様な光沢を付与するための後処理を必要とせず、高いインク吸収性を有し、水性インクによる印字において、高い色再現性と色濃度を有すると共に光沢度が高く、かつインク受理層表面と画像記録部の光沢度の差が小さい高品位の画像形成を可能にするインクジェット記録シート、特に光沢感が要望されるフルカラー記録用インクジェット記録シートを提供することを目的としている。

【００１２】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録シートは、支持体上に少なくとも一層以上のインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、少なくとも最表層のインク受理層中にアルミナ水和物を含有すると共に、該最表層のインク受理層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面に圧接乾燥してなる該インクジェット記録シートからなり、且つ該インク受理層表面及びインク受理後の画像記録部の６０度鏡面光沢度が、それぞれ２５％以上及び２０％以上であることを特徴とするものである。

【００１３】本発明のインクジェット記録シートの製造方法は、支持体上又は支持体上に一層以上の第１のインク受理層を設けた上にアルミナ水和物を含有する第２のインク受理層の塗液を塗布した塗液層を凝固処理させて湿潤状態にある間に、或は凝固処理せずに加熱された鏡面に圧接乾燥させるか、又は該塗液を塗布、乾燥した後、再湿潤させて湿潤状態にある内に加熱された鏡面に圧接乾燥させてインクジェット記録シートを製造することを特徴とするものである。



【００１４】又、本発明のインクジェット記録シートの製造方法は、支持体上に顔料、水性接着剤およびカチオン性高分子染料定着剤を主成分とする少なくとも一層以上の層構成を有する第１のインク受理層を塗布、乾燥した後、アルミナ水和物を含有する再湿潤液で再湿潤して湿潤状態にある間に加熱された鏡面に圧接乾燥させてインクジェット記録シートを製造することを特徴とするものである。

【００１５】本発明のインクジェット記録シート表面を加熱された鏡面に圧接し乾燥成形する方法としては、可塑湿潤状態にある塗布層を加熱ドラム面に圧接乾燥し離型させるキャスト仕上げ方法が用いられる。インクジェット記録シートに光沢を付与する目的で、カレンダー、スーパーカレンダー等で処理を行うと、光沢度の増加と共に塗層の空隙が減少し、インクの吸収が遅くなり、また吸収容量の不足からインクのあふれが発生してしまう。一方、キャスト仕上げを行うと塗層の表面のみが変形を受けるため、塗層の空隙を保存したままの状態で、高い平滑性と光沢を有し、高級感に優れたものが得られる。しかし、塗層表面に接着剤が多く遍在すること、並びに併用される離型剤の影響でインクに対する濡れ性が悪化するため、塗層表面での平面方向へのドットの広がりが無くなり、表面に存在する細孔による塗層中への吸収が優先されるために、インクの吸収速度が劣ると共に、顔料の隠ぺい性が発現し記録濃度が著しく低下してしまう欠点を有している。

【００１６】本発明は、キャスト仕上げにおけるこれらの欠点を、最表層のインク受理層にアルミナ水和物を含有させることで、光沢付与とインク吸収性および高い記録濃度の並立を解決するに到ったものである。本発明の最表層のインク受理層に用いられるアルミナ水和物は、一般的にアルミナゾルと呼ばれている高分子量アルミナのことであり、このアルミナゾルの粒子は、高度の陽性電荷を帯びていて、陰性電荷を帯びた物質の表面に吸着し、それらの物質の表面に他の陰性物質を固着させる働きを有するもののことである。また、アルミナゾルの粒子の結晶形が擬ベーマイトおよびベーマイトであることが好ましく、粒子形が繊維状であればさらに好適である。上記効果が得られる理由は、明確ではないが、アルミナ水和物の粒子が高度の陽性電荷を帯びていていることから、塗層表面にインク中の染料が定着されること、アルミナ水和物がインク透過性に優れていること等によるものと推定している。

【００１７】しかし、支持体上にアルミナ水和物を含むインク受理層を設けただけでは、重色部等のインク量の多い部分で、インクがインク受理層のみならず支持体にまで浸透してしまい裏抜けを生じる場合があり、さらに

染料定着能を有さない支持体中にインクが浸透すると、水が付着した際に支持体中に存在する染料が再移動し画像を損なってしまうといった問題を有している。

【0018】本発明は、上記問題をインク保持を主目的とする少なくとも一層以上の層構成を有する第1のインク受理層を支持体上に設けることで解決するに至った。支持体上に顔料、水性接着剤、カチオン性高分子染料定着剤を主成分とする第1のインク受理層を設けることで、最表層で定着されなかった染料を含むインクが第1のインク受理層に浸透し、インク受理層中に保持されるとともにインク受理層中の染料定着剤の作用で染料が定着される。以上の作用により最表層で定着されなかったインクの支持体への浸透を防止し、かつインク中の染料を定着させることで画像の耐水性が向上するものと思われる。

【0019】キャスト仕上げ方法としては、例えば、1）湿潤塗布層を加熱した鏡面に直接圧接し乾燥成形するウェットキャスト法、2）湿潤塗布層を一旦乾燥した後再湿潤により塗布層を可塑化し加熱した鏡面を圧接し乾燥成形するリウェットキャスト法、3）湿潤塗布層をゲル状態に変え、加熱した鏡面に圧接し乾燥成形するゲル化キャスト法等の方法が知られているが、これらの方法のいずれを用いてもよく特に限定されるものではない。　これらキャスト法のうち、リウェットキャスト法、ゲル化キャスト法等で用いられる再湿潤液や凝固液等の中には、光沢付与剤、凝固剤以外に離型剤、浸透剤、着色料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤等を適宜配合することもできる。

【0020】これらキャスト法によって得られるインク受理層表面の60度鏡面光沢度は、25%以上、インク受理後の画像記録部分の60度鏡面光沢度が20%以上の範囲で十分な光沢感を得ることができる。この範囲以外では、十分な光沢感を得ることができない。

【0021】鏡面光沢度は反射光強度をもって表現され、客観的光沢度とも称される。一方、光沢感、つやといった言葉で表現される、人が目で感じる光沢は、鏡面光沢度の測定値とは完全に一致しない。このことは、光沢感には反射光強度のみならず、反射光強度と拡散光強度の比率も大きく影響していることが原因と考えられている。本発明に於て60度鏡面光沢度を採用した理由は、75度鏡面光沢度を採用しているJIS P-8142においてキャスト紙の様な強光沢紙への適用が除外されていること、並びに強光沢紙の光沢度の比較に推奨されている20度鏡面光沢度ではインク受理後の画像記録部分の光沢度の比較が十分なされないといった理由より、白紙部及びインク受理後の画像記録部分の光沢度の比較が十分に可能な60度鏡面光沢度を採用した。

【0022】また、インク受理後の画像記録部分の鏡面光沢度がインク受理層表面の鏡面光沢度よりも小さいにもかかわらず光沢感が得られるのは、インク受理層表面に比してインク受理後の画像記録部分は、反射光に対して拡散光の比率が小さいことによると考えられる。さらに、インク受理層表面当りのインク受理後の画像記録部の60度鏡面光沢度の比は、50%以上とするものである。ここで、50%未満では、白紙部分と記録画像部のコントラストのバランスがくずれ、高品位な印画物が得られなくなってしまう。

【0023】本発明の該アルミナ水和物と併用可能な顔料としては、合成微粒子シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、穀物類澱粉粒子、加工澱粉粒子、プラスチックピグメント、結晶化セルロース粒子、非結晶化セルロース粒子等の無機系、有機系顔料又は粒子を挙げることができる。これらの顔料と該アルミナ水和物は、最表層のインク受理層の透明性を阻害しない範囲で併用して使用することができる。

【0024】本発明の最表層以外のインク受理層は、顔料、水性接着剤並びにカチオン性高分子染料定着剤を主成分としてなるものであるが、該インク受理層には、インクを吸収し保持する能力と印字部の色彩性等が要求されるため、これらの要求特性を損なわない範囲で、顔料、水性接着剤並びにカチオン性高分子染料定着剤を選択する必要がある。

【0025】本発明の最表層以外のインク受理層に含有される顔料としては、合成微粒子シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、ポリ水酸化アルミニウム化合物、アルミナ水和物、穀物類澱粉粒子、加工澱粉粒子、プラスチックピグメント、尿素樹脂顔料、結晶化セルロース粒子、非結晶化セルロース粒子等の無機系、有機系顔料又は粒子があり、これらの顔料および粒子は要求される特性を損なわない範囲で用いられる。

【0026】これらの顔料又は粒子のうち、インクの吸収性および印字画像の色彩性の点から、合成微粒子シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム化合物、アルミナ水和物、穀物類澱粉粒子、加工澱粉粒子が好ましく用いられる。

【0027】本発明のインク受理層に用いられる水性接着剤としては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体；カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール又はその誘導体；ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレン－ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体等の共役ジエ

ン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体等のアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス；或はこれら各種重合体のカルボキシ基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂等の水性接着剤；ポリメチルメタクリレート等のアクリル酸エステル；メタクリル酸エステルの重合体又は共重合体樹脂；ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤；コロイダルシリカ等の無機接着剤が単独或は複合して用いられる。

【００２８】これら接着剤のうち、接着力の点からポリビニルアルコール又はその誘導体、コロイダルシリカが好ましく、また光沢感の点からカゼイン、大豆蛋白、ラテックスが好ましく用いられる。

【００２９】本発明の最表層のインク受理層において、接着剤は、アルミナ水和物１０部に対して１～２００部、好ましくは１０～１００部が用いられる。しかし、接着剤が１部未満ではインクの沈み込みが大きくなり十分な記録濃度が得られず、２００部を超えるとドット形状が悪化してしまう。

【００３０】本発明の最表層以外のインク受理層において、接着剤は、顔料１００部に対して５～１００部、好ましくは１０～５０部が用いられるが、顔料の結着に十分な量であればよく、その比率は特に限定されるものではない。しかし、１００部を超えて用いると接着剤の造膜により空隙構造を減らし、或は空隙を極端に小さくしてしまいインクの吸収性が悪化してしまう。

【００３１】本発明のインク受理層で用いられるカチオン性高分子染料定着剤は、水に溶解したとき、離解してカチオン性を呈する従来公知のモノマー、オリゴマーあるいはポリマーがいずれも使用できるが、好ましくは３級又は４級アンモニウム基を有するオリゴマー又はポリマーである。また、水性インクにより記録された画像は、水に流れない方が好ましく、この目的のために、耐水化剤としてカチオン性樹脂、カチオン性界面活性剤、カチオン変性無機粒子等を最表層のインク受理層に添加することもできる。さらに必要なら、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤等を適宜配合することもできる。

【００３２】本発明で云う水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料である。

【００３３】例えば、直接染料としては

C.I.Direct Black:2,4,9,11,14,17,19,22,27,32,36,38,41,48,49,51,56,62,71,74,75,77,78,80,105,106,107,108,112,113,117,132,146,154,194

C.I.Direct Yellow:1,2,4,8,11,12,24,26,27,28,33,34,39,41,42,44,48,50,51,58,72,85,86,87,88,98,100,110

C.I.Direct Orange:6,8,10,26,29,39,41,49,51,102

C.I.Direct Red:1,2,4,8,9,11,13,17,20,23,24,28,31,33,37,39,44,46,47,48,51,59,62,63,73,75,77,80,81,83,84,85,90,94,99,101,108,110,145,189,197,220,224,225,226,227,230

C.I.Direct Violet:1,7,9,12,35,48,51,90,94

C.I.Direct Blue:1,2,6,8,15,22,25,34,69,70,71,72,75,76,78,80,81,82,83,86,90,98,106,108,110,120,123,158,163,165,192,193,194,195,196,199,200,201,202,203,207,218,236,237,239,246,258

C.I.Direct Green:1,6,8,28,33,37,63,64

C.I.Direct Brown:1A,2,6,25,27,44,58,95,100,101,106,112,173,194,195,209,210,211

【００３４】酸性染料としては、例えば

C.I.Acid Black:1,2,7,16,17,24,26,28,31,41,48,52,58,60,63,94,107,109,112,118,119,121,122,131,155,156

C.I.Acid Yellow:1,3,4,7,11,12,13,14,17,18,19,23,25,29,34,36,38,40,41,42,44,49,53,55,59,61,71,72,76,78,99,111,114,116,122,135,161,172

C.I.Acid Orange:7,8,10,33,56,64

C.I.Acid Red:1,4,6,8,13,14,15,18,19,21,26,27,30,32,34,35,37,40,42,51,52,54,57,80,82,83,85,87,88,89,92,94,97,106,108,110,115,119,129,131,133,134,135,154,155,172,176,180,184,186,187,249,254,256,317,318

C.I.Acid Violet:7,11,15,34,35,41,43,49,75

C.I.Acid Blue:1,7,9,22,23,25,27,29,40,41,43,45,49,51,53,55,56,59,62,78,80,81,83,90,92,93,102,104,111,113,117,120,124,126,145,167,171,175,183,229,234,236

C.I.Acid Green:3,12,19,27,41,9,16,20,25

C.I.Acid Brown:4,14

【００３５】塩基性染料としては、例えば

C.I.Basic Black:2,8

C.I.Basic Yellow:1,2,11,12,14,21,32,36

C.I.Basic Orange:2,15,21,22

C.I.Basic Red:1,2,9,12,13,37

C.I.Basic Violet:1,3 7,10,14

C.I.Basic Blue:1,3,5 7,9,24,25,26,28,29

C.I.Basic Green:1,4

C.I.Basic Brown:1,12

反応性染料としては、例えば

C.I.Reactive Black:1,3,5,6,8,12,14

C.I.Reactive Yellow:1,2,3,13,14,15,17

C.I.Reactive Orange:2,5,7,16,20,24

C.I.Reactive Red:6,7,11,12,15,17,21,23,24,35,36,42,63,66

C.I.Reactive Violet:2,4,5,8,9
C.I.Reactive Blue:2,5,7,12,13,14,15,17,18,19,20,21,25,27,28,37,38,40,41
C.I.Reactive Green:5,7
C.I.Reactive Brown:1,7,16

【００３６】更に、食品用色素としては、例えば
C.I.Food Black:2
C.I.Food Yellow:3,4,5
C.I.Food Red:2,3,7,9,14,52,87,92,94,102,104,105,106
C.I.Food Violet:2
C.I.Food Blue:1,2
C.I.Food Green:2,3
などが挙げられる。

【００３７】また、水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、sec－ブチルアルコール、tert－ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数１～４のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6 －ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が２～６個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

【００３８】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルは好ましいものである。

【００３９】その他の添加剤としては、例えばＰＨ調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤、等が挙げられる。本発明で使用される支持体としては、透気性のある支持体であればいずれでも良く、例えば一般紙、コーテッド紙、織布、不織布が用いられる。このインクジェット記録シートは、カラー熱転写受像紙、カラーレーザーコピー受像紙、水性インク用印刷用紙等のインクおよびトナー吸収能力を必要とする他の記録シートとしても有用である。

【００４０】



【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。又、実施例に於いて示す「部」及び「％」は特に明示しない限り絶乾重量部及び絶乾重量％を示す。

【００４１】カゼイン水溶液の調製：水に分散したカゼイン１００部に対し、ジシアンジアミド１０部、苛性ソーダ２部および離型剤としてステアリン酸カルシウム３部を加え、加熱溶解して固形分濃度２５％のカゼイン水溶液を調製した。

【００４２】実施例１
沪水度４５０ｍｌＣＳＦのＬＢＫＰ６７部、沪水度４８０ｍｌＣＳＦのＮＢＫＰ８部から成るパルプスラリーに、カチオン澱粉０．６部、重質炭酸カルシウム１０部、軽質炭酸カルシウム１５部、アルキルケテンダイマー０．１０部、を添加して、パルプスラリーのｐＨを８．２に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥し、続けてサイズプレスで溶解した酸化澱粉水溶液を固形分で両面５ｇ／ｍ²となるように含浸し、乾燥しマシンカレンダー仕上げをし、坪量９５ｇ／ｍ²の塗工原紙を得た。ステキヒトサイズ度は２０秒であった。この塗工原紙の填料分布の多い面上に、米澱粉（ミクロパール、島田化学製）９０部、アルミナ水和物（カタロイドＡＳ-３、触媒化成工業製）１０部、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ１１７、クラレ製）１０部を主成分とする固形分濃度３０％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾２０ｇ／ｍ²となるように塗布乾燥し、次に水で塗層を湿潤させた後、塗層が湿潤状態にある間に１２０℃に加熱した鏡面ドラムに圧接乾燥して、インクジェット記録シートを得た。

【００４３】実施例２
インク受理層を塗布後、塗層が湿潤状態にある間に９５℃に加熱した鏡面ドラムに圧接乾燥したこと以外は実施例１と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

【００４４】比較例１
実施例１において、加熱した鏡面ドラムに圧着乾燥せずに、スーパーカレンダーで処理したこと以外は実施例１と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

【００４５】比較例２
実施例１において、米澱粉（ミクロパール、島田化学製）１００部、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ１１７、クラレ製）１０部を主成分とする固形分濃度３０％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾２０ｇ／ｍ²となるように塗布乾燥し、塗層が湿潤状態にある間に９５℃に加熱した鏡面ドラムに圧接乾燥したこと以外は実施例１と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

【００４６】実施例３
実施例１で使用した塗工原紙上に、アルミナ水和物（カタロイドＡＳ-３、触媒化成工業製）１０部、硫酸バリウム１０部、カゼイン水溶液（固形分２５％）１００部を主成分とする固形分濃度２０％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾１５ｇ／ｍ²となるように塗布し、次ぎにう

%硫酸バンド水溶液で凝固処理を行い、塗層が湿潤状態にある間に９５℃に加熱した鏡面ドラムに圧接乾燥してインクジェット記録シートを得た。

【００４７】実施例４

沪水度４５０ｍｌＣＳＦのＬＢＫＰ８１部、沪水度４８０ｍｌＣＳＦのＮＢＫＰ９部から成るパルプスラリーに、カチオン澱粉０．６部、重質炭酸カルシウム５部、軽質炭酸カルシウム５部、アルキルケテンダイマー０．０５部、を添加して、パルプスラリーのｐＨを８．２に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥し、マシンカレンダー仕上げして、坪量９０ｇ／ｍ²の塗工原紙を得た。ステキヒトサイズ度は１０秒であった。この塗工原紙の填料分布の多い面上に、第１のインク受理層として合成非晶質シリカ（サイロイド６２０、富士デヴィソン社製）１００部、接着剤としてポリビニルアルコール（ＰＶＡ１１７、クラレ社製）５０部、染料定着剤としてカチオン性樹脂（スミレーズレジン１００１、カチオン荷電量３．５ｍｅｑ．／ｇ、住友化学社製）３０部を主成分とする固形分濃度１６％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾１０ｇ／ｍ²となるように塗布乾燥し、更に第１のインク受理層の上に第２のインク受理層として、アルミナ水和物（カタロイドＡＳ-３、触媒化成工業製）１０部、カゼイン水溶液（固形分２５％）２２０部を主成分とする固形分濃度１８％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾８ｇ／ｍ²となるように塗布乾燥し、次に水で塗層を湿潤させた後、塗層が湿潤状態にある間に１２０℃に加熱した鏡面ドラムに圧着乾燥してインクジェット記録シートを得た。

【００４８】比較例３

実施例４において、第２インク受理層としてカゼイン水溶液（固形分２５％）を１３％に希釈した水性塗液を塗布したこと以外は実施例４と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

【００４９】比較例４

実施例４において、第２のインク受理層として、カオリンクレー（ＵＷ－９０、Ｅｎｇｅｌｈａｒｄ Ｍ&Ｃ 社製）１００部、カゼイン水溶液８０部、ＳＢＲラテックス２０部を主成分とする固形分濃度２５％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾１８ｇ／ｍ²となるように塗布乾燥したこと以外は実施例４と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

【００５０】実施例５

実施例４において、第２のインク受理層として、アルミナ水和物（カタロイドＡＡＳ-３、触媒化成工業製）１０部、カゼイン水溶液（固形分２５％）２９０部を主成分とする固形分濃度１９％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾８ｇ／ｍ²となるように塗布し、塗層が湿潤状態にある間に９５℃に加熱した鏡面ドラムに圧接乾燥したこと以外は実施例４と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

【００５１】比較例５

実施例４において、第２のインク受理層として、アルミナ水和物（カタロイドＡＡＳ-３、触媒化成工業製）１０部、カゼイン水溶液（固形分２５％）１８部を主成分とする固形分濃度１０％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾８ｇ／ｍ²となるように塗布し、塗層が湿潤状態にある間に９５℃に加熱した鏡面ドラムに圧接乾燥したこと以外は実施例４と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

【００５２】実施例６

実施例４において、第２のインク受理層として、アルミナ水和物（ＣＡＴＡＬＯＩＤ ＡＰ、触媒化成工業製）１０部、カゼイン水溶液（固形分２５％）６０部、ＳＢＲラテックス１０部を主成分とする固形分濃度１６％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾９ｇ／ｍ²となるように塗布し、次に３％硫酸バンド水溶液で凝固処理を行い、塗層が湿潤状態にある間に９５℃に加熱した鏡面ドラムに圧接乾燥したこと以外は実施例４と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

【００５３】実施例７

沪水度３５０ｍｌＣＳＦのＬＢＫＰ８０部、沪水度３８０ｍｌＣＳＦのＮＢＫＰ１０部から成るパルプスラリーに、カチオン澱粉０．６部、重質炭酸カルシウム５部、タルク５部、アルキルケテンダイマー０．１５部を添加して、パルプスラリーのｐＨを８．０に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥し、マシンカレンダー仕上げして、坪量７０ｇ／ｍ²の塗工原紙を得た。ステキヒトサイズ度は２５秒であった。この塗工原紙の填料分布の多い面上に、インク受理層として、合成非晶質シリカ（ミズカシルＰ－７８Ａ、水澤化学社製）７０部、米澱粉（平均粒子径４．９μｍ）３０部、接着剤としてポリビニルアルコール（ＮＭ－１１、日本合成社製）２０部、染料定着剤としてカチオン性樹脂（ポリフィックス６０１、カチオン荷電量６．９ｍｅｑ．／ｇ、昭和高分子社製）２０部を主成分とする固形分濃度１６％の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾１５ｇ／ｍ² となるように塗布乾燥し、アルミナ水和物（カタロイドＡＡＳ-２、触媒化成工業製）１０部、カゼイン水溶液（固形分２５％）６００部を主成分とする固形分濃度５％の再湿潤液で湿潤処理し、塗層が湿潤状態にある間に９５℃に加熱した鏡面ドラムに圧着乾燥してインクジェット記録シートを得た。

【００５４】比較例６

実施例７において、再湿潤液に水を用いたこと以外は実施例７と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

【００５５】実施例８

沪水度３５０ｍｌＣＳＦのＬＢＫＰ８０部、沪水度３８０ｍｌＣＳＦのＮＢＫＰ１０部から成るパルプスラリーに、カチオン澱粉０．６部、重質炭酸カルシウム５部、タルク５部、アルキルケテンダイマー０．２０部を添加して、パルプスラリーのｐＨを８．０に調整し、長網抄

紙機で抄造乾燥し、マシンカレンダー仕上げして、坪量110g／m²の塗工原紙を得た。ステキヒトサイズ度は35秒であった。この塗工原紙の填料分布の多い面上に、第1のインク受理層として、合成非晶質シリカ（ファインシールX－37B、徳山曹達社製）50部、米澱粉（平均粒子径4．9μm）50部、接着剤としてポリビニルアルコール（PVA117、クラレ社製）10部、染料定着剤としてカチオン性樹脂（スミレズレジン1001、カチオン荷電量3．5meq．／g、住友化学社製）30部を主成分とする固形分濃度16%の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾8g／m² となるように塗布乾燥し、更に第1のインク受理層の上に第2のインク受理層として、アルミナ水和物（CATA LOID AS-3、触媒化成工業製）10部、水性アクリル共重合体樹脂（ジュリマーFC－60、日本純薬製）2部、カチオン性樹脂（スミレズレジン1001、カチオン荷電量3．5meq．／g、住友化学社製）3部を主成分とする固形分濃度12%の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾3g／m² となるように塗布乾燥し、次に水で塗層を湿潤させた後、塗層が湿潤状態にある間に120℃に加熱した鏡面ドラムに圧着乾燥してインクジェット記録シートを得た。

【0056】実施例9

実施例8において、第2のインク受理層として、アルミナ水和物（カタロイドAAS-3、触媒化成工業製）10部、水性アクリル共重合体樹脂（ジュリマーFC－65、日本純薬製）5部、カチオン性樹脂（スミレズレジン1001、カチオン荷電量3．5meq．／g、住友化学社＊製）5部を主成分とする固形分濃度12%の水性塗液をエアナイフコーターで絶乾4g／m² となるように塗布乾燥したこと以外は、実施例8と同様にしてインクジェット記録シートを得た。



【0057】インクジェット記録シートの評価は、下記の方法によった。インク吸収性は、キャノン製インクジェットプリンター（BJC－820J）を使用して、赤印字部（マゼンタ＋イエロー）のベタ印字直後（約1秒後）に上質紙を印字部に押し当て、汚れが出るか出ないかで判定した。○が汚れの発生していないもの、△がわずかに汚れがみられるもの、×が汚れが発生したものを示す。

【0058】記録濃度は、キャノン製インクジェットプリンター（BJC－820J）を使用して、黒印字部をマクベスRD－918型を用いて測定した。

【0059】60度鏡面光沢度は、JIS－Z8741－1983に準じて、日本電色工業製変角光沢度計VGS－1001DPを用いて測定した。画像記録部の60度鏡面光沢度は、黒印字部について測定した。

【0060】印画物の鮮明性は、キャノン製インクジェットプリンター（BJC－820J）印字後の記録シートについて、全体の光沢感と画像記録部の色彩性を総合して目視により評価を行った。判定結果は、○良好、△やや不良、×不良で示した。これらの記録シートの評価結果について、表1に示す。

【0061】

【表1】

| 実施例又は比較例 | インク吸収性 | 60度鏡面光沢度 Gs（60°） | | 光沢度の比率（%） | 黒印字部光学濃度 | 印画物の鮮明性 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | インク受理層表面 | 画像記録部 | | | |
| 実施例1 | ○ | 33．0 | 20．2 | 61．2 | 1．35 | ○ |
| 実施例2 | ○ | 40．3 | 21．7 | 53．8 | 1．38 | ○ |
| 比較例1 | ○ | 9．6 | 2．1 | 21．9 | 1．30 | △ |
| 比較例2 | × | 45．0 | 19．2 | 42．7 | 1．39 | × |
| 実施例3 | ○ | 32．2 | 23．7 | 73．6 | 1．28 | ○ |
| 実施例4 | ○ | 51．0 | 32．8 | 64．3 | 1．33 | ○ |
| 比較例3 | ○ | 8．8 | 1．1 | 12．5 | 1．32 | ○ |
| 比較例4 | △ | 58．2 | 50．3 | 86．4 | 0．65 | × |
| 実施例5 | ○ | 51．1 | 42．5 | 82．8 | 1．36 | ○ |
| 比較例5 | ○ | 32．0 | 23．3 | 72．9 | 0．94 | △ |
| 実施例6 | ○ | 56．4 | 34．2 | 61．1 | 1．24 | ○ |
| 実施例7 | ○ | 30．0 | 21．5 | 71．6 | 1．26 | ○ |
| 比較例6 | ○ | 4．5 | 1．7 | 27．0 | 1．31 | △ |
| 実施例8 | ○ | 27．3 | 22．3 | 81．6 | 1．36 | ○ |
| 実施例9 | ○ | 35．4 | 30．2 | 86．2 | 1．34 | ○ |

【0062】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録シートは、光沢を付与するための後処理を必要とせず、高いインク吸収性を有し、水性インクによる印字において高い色再※現性と色濃度を有すると共に光沢度が高く、かつインク受理層表面と画像記録部の光沢度の差が小さい高品位の画像形成を可能にしたものである。

フロントページの続き

(56)参考文献　特開　昭61－3777（ＪＰ，Ａ）
特開　昭61－100491（ＪＰ，Ａ）
特開　昭62－158084（ＪＰ，Ａ）
特開　平２－274587（ＪＰ，Ａ）
特開　昭63－264391（ＪＰ，Ａ）
特開　平２－113986（ＪＰ，Ａ）
特開　平３－284978（ＪＰ，Ａ）
特開　平３－215081（ＪＰ，Ａ）
特開　昭62－244689（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷，ＤＢ名)
Ｂ41Ｍ　5/00
Ｂ41Ｊ　2/01